

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-135551

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/028
 C08K 5/521
 C08L 25/18
 C08L101/00
 H01G 9/02

(21)Application number : 2000-185865

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.06.2000

(72)Inventor : NITTA YUKIHIRO
 MOROKUMA MUNEHICO
 MURATA KATSUTAKA

(30)Priority

Priority number : 11233830 Priority date : 20.08.1999 Priority country : JP

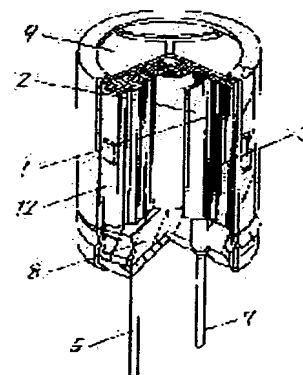
(54) SOLID-STATE ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a turning type solid-state electrolytic capacitor with high capacity, small leakage current and good impedance in high frequency region.

SOLUTION: In a solid-state electrolytic capacitor, a chemical polymerization conductive polymer layer is held between electrode foil members. The conductive polymer layer is made by impregnating a capacitor element 12, in which anode foil 1 with dielectric oxide coating and cathode foil 2 are turned with a separator in between, with a solution of heterocyclic monomer and an oxidant solution one by one or with a mixed solution of heterocyclic monomer and oxidant. In this case, a conductive polymer containing layer made up of polystyrene sulfonic acid and its derivative, is formed on a dielectric oxide coating of the anode foil 1 and/or on the separator 3.

1 陽極箔
 2 陰極箔
 3 セパレータ
 4 陽極リード
 5 陰極リード
 6 封止部
 7 アルミニウムケース
 8 コンデンサ素子



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-135551

(P2001-135551A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 G 9/028		C 0 8 K 5/521	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/521		C 0 8 L 25/18	
C 0 8 L 25/18		101/00	
101/00		H 0 1 G 9/02	3 0 1
H 0 1 G 9/02	3 0 1		3 3 1 G

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-185865 (P2000-185865)

(22) 出願日 平成12年6月21日 (2000.6.21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-233830

(32) 優先日 平成11年8月20日 (1999.8.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 新田 幸弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 諸隈 宗宏

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

最終頁に続く

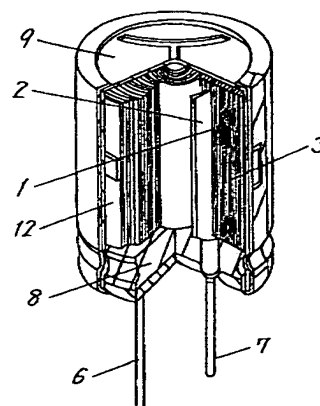
(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域でのインピーダンス特性と漏れ電流に優れた大容量の巻回形の固体電解コンデンサを得ることを目的とする。

【解決手段】 誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔1と陰極箔2とをセパレータ3を介して巻回したコンデンサ素子12に複素環式モノマーを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液を個々に含浸または複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合液を含浸することにより形成した化学重合性導電性高分子層を電極箔間に保持する固体電解コンデンサにおいて、陽極箔1の誘電体酸化皮膜上および/またはセパレータ3上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を設けた構成としたものである。

- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 セパレータ
- 6 陽極リード
- 7 陰極リード
- 8 封口材
- 9 アルミニウムケース
- 12 コンデンサ素子



【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回し、かつ少なくとも上記陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を設けたコンデンサ素子と、このコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に設けられた化学重合性導電性高分子層からなる固体電解コンデンサ。

【請求項2】 化学重合性導電性高分子層が、複素環式モノマーを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸または複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合液に含浸することにより形成されたものである請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子が、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との塩、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの群より選ばれる少なくとも1つ以上である請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】 セパレータが合成樹脂を主体とした厚み80 μ m以下のものであり、かつ秤量が10～6.0g/m²の範囲である請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 セパレータがポリアルキレンテレフタレート樹脂からなるスパンボンドである請求項4に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項6】 セパレータがポリアルキレンテレフタレート樹脂からなる湿式不織布である請求項4に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項7】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂がポリエチレンテレフタレート樹脂および／またはポリブチレンテレフタレート樹脂である請求項5または6に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項8】 複素環式モノマーがエチレンジオキシチオフェンであり、化学重合性導電性高分子がポリエチレンジオキシチオフェンである請求項2に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項9】 複素環式モノマーがピロールであり、化学重合性導電性高分子がポリピロールである請求項2に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項10】 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層が、誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有するものである請求項1に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項11】 誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤が、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポ

リアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテル、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリエチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、カルボニル変成ポリブチレンテレフタレート、スルホン酸変成ポリブチレンテレフタレート）、ポリアミド、ポリイミド、ブチラル樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、セルロース、ニトロセルロース、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、脂環式エポキシ、ニトリルゴム変成エポキシ）およびこれらの誘導体よりなる群より選ばれる1つ以上を成分とする高分子または共重合体である請求項10に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項12】 誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回することによりコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液を含浸させ、続いてこのコンデンサ素子を加熱することにより上記溶液の溶剤成分を蒸発させて陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を形成し、続いて上記コンデンサ素子を複素環式モノマーを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸または複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合液に含浸することにより化学重合性導電性高分子層を陽極箔と陰極箔の間に形成する固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項13】 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液の含水率が1重量%以上である請求項12に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項14】 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液の溶媒中の結合剤の含有率が0.1重量%以上である請求項12または13に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項15】 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液、またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液が磷酸エ

ステル系の界面活性剤を含有するものである請求項12に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は導電性高分子を電解質に用いた巻回形の固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の高周波化に伴って、電子部品である電解コンデンサにも従来よりも高周波領域でのインピーダンス特性に優れた大容量の電解コンデンサが求められてきている。最近では、この高周波領域のインピーダンス低減のために、電気伝導度の高い導電性高分子を電解質に用いた電解コンデンサが検討されてきており、また大容量化の要求に対しては電極箔を積層させる場合と比較して、構造的に大容量化が容易な巻回形（陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回した構造のもの）の電解コンデンサへの導電性高分子電解質の応用が成されてきている。

【0003】上記巻回形の構造をとるためには陽極箔と陰極箔との接触を避けるためにセパレータを介在させることが必須であるが、従来の電解液を電解質とする電解コンデンサではマニラ麻やクラフト紙からなるいわゆる電解紙をセパレータとして用いることが知られている。また、導電性高分子を電解質とする巻回形の電解コンデンサ用のセパレータとしては、ガラス繊維不織布、メルトブロー等の樹脂を主成分とする不織布があり、上記電解紙を用いてコンデンサ素子を巻回した後に加熱等の方法によりこの電解紙を炭化処理した炭化状態の電解紙等をセパレータとして用いることが知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、セパレータとして用いるガラス繊維不織布は裁断や巻回の際に針状ガラス繊維が周囲に飛散することによる作業環境上の問題が大きく、また巻回に伴う屈曲時の強度も脆く、製品がショートしやすいという欠点を有していた。

【0005】また、メルトブロー等の樹脂を主成分とする不織布は引っ張り強度が電解紙と比較して弱いためにコンデンサ素子の巻き取り時にセパレータ切れが発生しやすい上、樹脂繊維どうしを接着してシート化する際に用いられる接着剤成分の影響により導電性高分子をセパレータに保持させ難く、高周波領域のインピーダンスの低いコンデンサを製造することが困難であった。

【0006】また、炭化状態の電解紙は、コンデンサ素子に250℃を超えるほどの熱を加えなければ導電性高分子を保持させて高周波領域でのインピーダンスを低減させるに十分な炭化状態を作ることが難しく、この加熱により誘電体酸化皮膜が損傷して漏れ電流が大きくなりやすい上、この加熱により電解コンデンサの引き出しリ

ード線のメッキ層（例えばスズ／鉛層）が酸化を受けるため、通常のメッキ線では完成後の製品のリード線部での半田濡れ性が著しく低下し、耐酸化性の強い高価な銀メッキリード線を使用しなければならない等の問題を有していた。

【0007】また、電解質に用いられる導電性高分子としては、エチレンジオキシチオフェンを適当な酸化剤により化学酸化重合して形成するポリエチレンジオキシチオフェンやポリピロールが知られているが、これらを樹脂製のセパレータに保持させることは困難であり、熱ストレス等によりセパレータと導電性高分子との剥離によるインピーダンスの増加や容量の引き出し率が悪いために、電解液を電解質とした場合のコンデンサに比べて容量当たりのサイズが大きくなる等の欠点を有していた。

【0008】また、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子の一例であるポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートも電気伝導度は低いという欠点を有しているものの、導電性高分子としては一般に知られており、半導体等の電子部品包装用の樹脂フィルムの帯電防止用として用いられている（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを水に溶解一分散させた溶液を樹脂に塗布・乾燥させて導電層を形成する場合が多い）が、エチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを高濃度に分散・溶解させる溶媒がないため、たかだか3重量%程度の固形分濃度のものしか調整することができず、コンデンサ用の電解質をこの方法により形成しようとした場合、溶液の含浸・乾燥の工程を10～20回以上も繰り返さなければならないために製造方法が煩雑となる上、形成される導電性高分子の伝導度もポリエチレンジオキシチオフェン等の他の導電性高分子と比較して1～2桁低いため、高周波領域でのインピーダンスの低いコンデンサを製造することが困難であるという課題を有したものであった。

【0009】本発明は従来のこのような課題を解決し、インピーダンス特性と漏れ電流に優れた大容量の固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回し、かつ少なくとも上記陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を設けたコンデンサ素子と、このコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に設けられた化学重合性導電性高分子層からなる構成としたものである。

【0011】また、この固体電解コンデンサを得るための製造方法としては、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔

と陰極箔とをセパレータを介して巻回することによりコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液を含浸させ、続いてこのコンデンサ素子を加熱することにより上記溶液の溶剤成分を蒸発させて陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を形成し、続いて上記コンデンサ素子を複素環式モノマーを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸または複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合液に含浸することにより化学重合性導電性高分子層を陽極箔と陰極箔の間に形成するようにしたものである。

【0012】これらの本発明により、インピーダンス特性と漏れ電流に優れた大容量の固体電解コンデンサを得ることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回し、かつ少なくとも上記陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を設けたコンデンサ素子と、このコンデンサ素子の陽極箔と陰極箔との間に設けられた化学重合性導電性高分子層からなる固体電解コンデンサというものであり、この構成により、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層は、陽極箔の誘電体酸化皮膜および／またはセパレータ繊維との密着性・接着性が通常の化学重合性高分子と比較して良好であるため、化学重合性導電性高分子を陽極箔と陰極箔（以下、電極箔という）間に形成させる前にこの成分を含有する層を予め誘電体酸化皮膜上ならびにセパレータ繊維上に形成することにより、電極箔間に化学重合性導電性高分子層を形成させた際、このポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を介して誘電体酸化皮膜ならびにセパレータ繊維と化学重合性導電性高分子の密着性・接着性が高まり、その結果、誘電体酸化皮膜への化学重合性導電性高分子層の被覆率が高まり、誘電体酸化皮膜より高効率に静電容量を取り出すことができるので大容量の固体電解コンデンサを得ることができ、またセパレータ繊維への化学重合性導電性高分子層の被覆率が高まり、電極間の抵抗成分を低減することができるので、高周波領域のインピーダンスの低い固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0014】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、化学重合性導電性高分子層が、複素環

式モノマーを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸または複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合液に含浸することにより形成されたものである構成としたもので、請求項1に記載の発明による作用と同様の作用を有する。

【0015】請求項3に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子が、ポリエチレンジオキシシチオフェンポリスチレンスルホン酸、ポリエチレンジオキシシチオフェンとポリスチレンスルホン酸との塩、ポリエチレンジオキシシチオフェンポリスチレンスルフォネートの群より選ばれる少なくとも1つ以上としたものであり、この構成によれば、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子の中でもとりわけこれらは、陽極箔の誘電体酸化皮膜および／またはセパレータ繊維との密着性・接着性が通常の化学重合性導電性高分子と比較して良好である上、高分子層の導電性も高いので、容量引き出し率がとりわけ高い上、かつ高周波領域のインピーダンスの低い固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0016】請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、セパレータが合成樹脂を主体とした厚み80 μ m以下のものであり、かつ秤量が10～60g/m²の範囲としたものであり、この構成によれば、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層と合成樹脂（例えば、ポリエステル系繊維、ビニロン系繊維、ナイロン系繊維、レーヨン系繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、トリメチルペンテン繊維、ポリフェニレンサルファイド繊維、セルロイド〔または硝酸化したセルロース〕繊維）との密着性・接着性が極めて良いため、他のセパレータ材質を使用した場合と比較して高周波領域でのインピーダンスをより低くすることができる。また、厚みを80 μ m以下とすることにより、同じ面積の電極箔を巻回した場合においても直径の小さなコンデンサを構成することができるので、単位体積当たりの容量の大きなコンデンサを構成することができる。

【0017】また、秤量を10～60g/m²の範囲に限定することで、合成繊維を主体とするセパレータにおいてもコンデンサ素子の巻回時にセパレータ切れの頻度を少なくするのに十分な引っ張り強度が確保でき、かつ電極間の抵抗の小さな、すなわち高周波領域でのインピーダンスの低い固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0018】なお、セパレータの秤量が10g/m²未満では巻回時のセパレータ切れが多発するので好ましくなく、秤量が60g/m²を超える範囲では高周波領域のインピーダンスが高くなるので好ましくない。また、秤量が10g/m²以上であっても、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有す

る層がセパレータ繊維上に被覆していない場合はセパレータの引っ張り強度が確保できないのでショート等が発生しやすい。すなわち、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層でセパレータ繊維を被覆することによる引っ張り強度の向上効果が大きいものである。

【0019】請求項5および6および7に記載の発明は、請求項4に記載の発明において、セパレータがポリアルキレンテレフタレート樹脂からなるスパンボンドおよび湿式不織布、特にはその材質をポリエチレンテレフタレート樹脂および／またはポリブチレンテレフタレート樹脂にしたものであり、この構成によれば、合成樹脂

(更に好ましくはポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂)とポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層との密着性・接着性が極めて良いため、他の合成樹脂からなるセパレータ材を使用した場合と比較して高周波領域でのインピーダンスをより一層低くすることができる。また、スパンボンドはその他の合成樹脂不織布と異なり、シート化の際に繊維どうしを接着するための接着剤を用いることなく熱接着法や機械的交絡法によりシート化することができるので、接着剤成分の影響による化学重合阻害や剥離が生じ難いため、化学重合性導電性高分子をセパレータに保持させ易く、高周波領域でのインピーダンスの低い固体電解コンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0020】また、スパンボンドはメルトブロー法やトウ開繊法のものと比較して1本の繊維長が長いので、同じ厚み、秤量で比較した場合、引っ張り強度が強くなり、コンデンサ素子の巻回時にセパレータ切れの頻度が少なくなるので好ましい。

【0021】また、湿式不織布はスパンボンドとほぼ同等の引っ張り強度を確保できる上、より繊維直径の小さなポリエチレンテレフタレートおよびその誘導体繊維を利用できるので、その他の合成樹脂不織布セパレータと比較して目の詰まったセパレータを調整することができるという作用を有する。

【0022】請求項8に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、複素環式モノマーがエチレンジオキシチオフェンであり、化学重合性導電性高分子がポリエチレンジオキシチオフェンである構成としたものであり、この構成により、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子の化学構造がポリエチレンジオキシチオフェンと類似しているため、化学重合性導電性高分子との強い化学的親和性を利用することができるので、密着性・接着性をより確保しやすくなるという作用を有する。

【0023】請求項9に記載の発明は、請求項2に記載の発明において、複素環式モノマーがピロールであり、化学重合性導電性高分子がポリピロールである構成としたものであり、この構成により、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子の化学構造がポリピロールと類似しているため、化学重合性導電性高分子との強い化学的親和性を利用することができるので、密着性・接着性をより確保しやすくなるという作用を有する。

10 【0024】請求項10に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層が、誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有するものである構成としたものであり、この構成によれば、バインダー成分の効果によりポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層と、誘電体酸化皮膜ならびにセパレータ繊維との密着性・接着性が更に高まるため、その結果、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子のみを含有する層の場合と比較して、誘電体酸化皮膜への化学重合性導電性高分子の被覆率がより高まり、誘電体酸化皮膜より高効率に静電容量を取り出すことができるので、より大容量の固体電解コンデンサを得ることができ、またセパレータ繊維への化学重合性導電性高分子の被覆率がより高まり、電極間の抵抗成分を低減することができるので、高周波領域のインピーダンスのより低い固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

30 【0025】請求項11に記載の発明は、請求項10に記載の発明において、誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤が、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリエーテル、ポリエステル(より具体的には、ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレート等のカルボニル変成物、スルホン酸変成物など)、ポリアミド、ポリイミド、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、セルロース、ニトロセルロース(硝酸綿を含む)、エポキシ樹脂(より具体的には、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、脂環式エポキシ、ニトリルゴム変成エポキシ)およびこれらの誘導体よりなる群より選ばれる1つ以上を成分とする高分子または共重合体としたものである。この構成によれば、とりわけこれらの高分子およびこれらの誘導体はバインダー成分が大きいので、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層と、誘電体酸化皮膜ならびにセパレータ繊維との密着性・接着性が更に高まり、その接着強度の耐候性、耐熱性にも

優れるため、請求項10に記載の発明による作用がとりわけ顕著に現れ、大容量で高周波領域のインピーダンスのより低い固体電解コンデンサを得ることができるという作用を有する。

【0026】一方、塩素を含有する高分子であるポリ塩化ビニルなどでは、経時的に塩素が遊離し、電極箔のアルミと反応して容量低減を起こす上、接着強度の耐候性・耐熱性も劣るので十分な効果を得難いので好ましくない。

【0027】請求項12に記載の発明は、誘電体酸化皮膜を形成した陽極箔と陰極箔とをセパレータを介して巻回することによりコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液を含浸させ、続いてこのコンデンサ素子を加熱することにより上記溶液の溶剤成分を蒸発させて陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を形成し、続いて上記コンデンサ素子を複素環式モノマーを含有する溶液と酸化剤を含有する溶液に個々に含浸、または複素環式モノマーと酸化剤を含有する混合液に含浸することにより化学重合性導電性高分子層を陽極箔と陰極箔の間に形成するようにした固体電解コンデンサの製造方法というものであり、この方法により、高周波領域のインピーダンスの低い大容量の固体電解コンデンサを安定して製造することができるという作用を有する。

【0028】請求項13に記載の発明は、請求項12に記載の発明において、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液、またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液の含水率が1重量%以上である製造方法としたものであり、この方法によれば、特に合成樹脂を主体とするセパレータと組み合わせた場合、（ほとんどの合成樹脂は疎水性であるため）溶液中に1重量%以上の水を存在させることで溶液中の溶剤成分を乾燥させ、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を形成させる際、同層を疎水性のセパレータ繊維上よりもむしろ親水性の誘電体酸化皮膜上に多く分布させるように分布制御を行うことができるので、特に誘電体酸化皮膜への化学重合性導電性高分子の被覆率をより一層高め、誘電体酸化皮膜より高効率に静電容量を取り出すことで大容量の固体電解コンデンサを得ようとする際に好ましいという作用を有する。

【0029】なお、上記溶液中の含水率が1重量%未満の場合では、この分布制御が困難となるものである。

【0030】請求項14に記載の発明は、請求項12または13に記載の発明において、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液の溶媒中の結合剤の含有率が0.1重量%以上である製造方法としたものであり、この方法によれば、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を形成する際に、密着性・接着性を確保するに十分な量の結合剤を溶液中成分として確保できるという作用を有する。なお、十分な密着性・接着性を確保するための結合剤の量として、より好ましくは1.0重量%以上である。

【0031】請求項15に記載の発明は、請求項12に記載の発明において、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液に燐酸エステル系の界面活性剤を含有させるという製造方法であり、この方法によれば、燐酸エステル系界面活性剤の添加効果（＝溶液の固体への濡れ性改善効果）により、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する溶液またはポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と誘電体酸化皮膜および／またはセパレータとの密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液のコンデンサ素子への含浸が高まる上、誘電体酸化皮膜および／またはセパレータへの濡れ性・浸透性も向上させることができるので、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層を形成する際に、密着性・接着性を確保し易くなり、その結果、誘電体酸化皮膜より高効率に静電容量を取り出すことで大容量の固体電解コンデンサを得ようとする際に好ましいという作用を有する。また、燐酸エステル系材料は、誘電体酸化皮膜への修復性をも兼ね備えるので、低漏れ電流の固体電解コンデンサを構成するのに好ましいという作用をも有する。

【0032】以下、本発明の実施の形態について、比較例としての従来例と共に添付図面に基づいて説明する。

【0033】図1、図2は本発明の実施の形態による固体電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図および同素子の要部を拡大して示した概念図であり、同図1、図2に示すように、エッチング処理により表面を粗面化した後に酸化処理により誘電体酸化皮膜11を形成したアルミニウム箔からなる陽極箔1と、アルミニウム箔をエッチング処理した陰極箔2とをセパレータ3を介して巻き取ることによりコンデンサ素子12を作製し、上記誘電体酸化皮膜11と陰極箔2とセパレータ3の少なくとも1つ以上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層4が形成されている。また、上記陽極箔1と陰極箔2との間に（ポリスチ

レンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層4に接するようにして)化学重合性導電性高分子層5を形成してコンデンサ素子12が構成されている。

【0034】このコンデンサ素子12を有底円筒状のアルミニウムケース9に収納すると共に、アルミニウムケース9の解放端をゴム製の封口材8により陽極箔1及び陰極箔2のそれぞれから導出した外部導出用の陽極リード6と陰極リード7を封口材8を貫通するように封止して構成したものである。

【0035】次に、本発明の具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部はすべて重量部を示す。

【0036】(実施の形態1)陽極箔と陰極箔との間にポリエチレンテレフタレート製スパンボンドのセパレータ(厚さ50 μ m、秤量25g/m²)を介在させて巻回することにより、巻回形のアルミニウム電解コンデンサ用のコンデンサ素子を構成した(このコンデンサ素子にアジピン酸アンモニウムの10重量%エチレングリコール溶液を含浸させた際の周波数120Hzにおける静電容量は670 μ Fであった)。

【0037】続いて、このコンデンサ素子をポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート1.0%水溶液中に浸漬して引き上げた後、150℃で5分間乾燥処理を行い、誘電体酸化皮膜上、陰極箔上ならびにセパレータ繊維上にポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの層を形成した。

【0038】続いて、このコンデンサ素子を複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフェン1部と酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄2部と重合溶剤であるn-ブタノール4部を含む溶液に浸漬して引き上げた後、85℃で60分間放置することにより化学重合性導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェンを電極箔間に形成した。

【0039】続いて、このコンデンサ素子を水洗ー乾燥した後、樹脂加硫ブチルゴム封口材(ブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部から構成、封口体硬度:70IRHD[国際ゴム硬さ単位])と共にアルミニウム製の外装ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、更に陽極箔、陰極箔から夫々導出された両リード端子をポリフェニレンサルファイド製の座板に通し、リード線部を扁平に折り曲げ加工することにより面実装型の固体アルミ電解コンデンサを構成した(サイズ:直径10mm×高さ10mm)。

【0040】(実施の形態2)上記実施の形態1において、酸化剤にナフタレンスルホン酸第二鉄1部とトリイソプロピルナフタレンスルホン酸第二鉄1部とを用い、重合溶剤にエタノール4部を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0041】(実施の形態3)上記実施の形態1において、複素環式モノマーにピロール1部、酸化剤に過硫酸アンモニウム2部、重合溶剤にメタノール1部と水3部との混合溶剤を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0042】(実施の形態4)上記実施の形態1において、セパレータにポリプロピレン製スパンボンドのセパレータ(厚さ50 μ m、秤量25g/m²)を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

10 【0043】(実施の形態5)上記実施の形態1において、セパレータにマニラ麻電解紙に硝酸化処理した硝酸化セルロース繊維紙を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0044】(実施の形態6)上記実施の形態1において、セパレータにガラス繊維不織布(厚み80 μ m、秤量10g/m²)を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

20 【0045】(実施の形態7)上記実施の形態1において、セパレータにポリエチレンテレフタレートの湿式不織布(厚み50 μ m、繊維の直径3~5 μ m、秤量20g/m²)を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0046】(実施の形態8)上記実施の形態1において、陽極箔と陰極箔との間にマニラ麻からなる電解紙(厚さ50 μ m)を介在させて巻回し、このコンデンサ素子を窒素雰囲気中、275℃で2時間加熱することで電極箔間に介在する電解紙を炭化させてコンデンサ素子を構成した後、このコンデンサ素子をポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート1.0%水溶液中に浸漬して引き上げた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0047】(実施の形態9)上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート水溶液の濃度を3.0%にした以外は実施の形態1と同様に作製した。

40 【0048】(実施の形態10)上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの濃度を3.0%にし、かつこの溶液に密着性を向上させるための結合剤(=バインダー成分)として水溶性高分子であるメタクリル酸アクリル酸共重合物を水溶液中固形分濃度にして1.0%添加した以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0049】(実施の形態11)上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート(濃度1.0%)の溶液を水30部、エチルアルコール70部の混合溶剤溶液にした以外は実施の形態1と同様に作製した。

50 【0050】(実施の形態12)上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの濃度を2.0%にし、かつこの溶液に密

着性を向上させるための結合剤（＝バインダー成分）としてスルホン酸変性ポリエチレンテレフタレートの水溶性エマルジョンを水溶液中固形分濃度にして3.0%添加した以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0051】（実施の形態13）上記実施の形態7において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの濃度を2.0%にし、かつこの溶液に密着性を向上させるための結合剤（＝バインダー成分）としてカルボニル変性ポリエチレンテレフタレートの水溶性エマルジョンを水溶液中固形分濃度にして2.0%、スルホン酸変性ポリエチレンテレフタレートの水溶性エマルジョンを水溶液中固形分濃度にして3.0%添加した以外は実施の形態7と同様に作製した。

【0052】（実施の形態14）上記実施の形態7において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの濃度を2.0%にし、かつこの溶液に密着性を向上させるための結合剤（＝バインダー成分）としてカルボニル変性ポリエチレンテレフタレートの水溶性エマルジョンを水溶液中固形分濃度にして2.0%、スルホン酸変性ポリエチレンテレフタレートの水溶性エマルジョンを水溶液中固形分濃度にして2.9%添加し、燐酸エステル系界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルフォスファイトを水溶液中濃度にして0.1%添加した以外は実施の形態7と同様に作製した。

【0053】（実施の形態15）上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの濃度を2.0%にし、かつこの溶液に密着性を向上させるための結合剤（＝バインダー成分）としてアクリル－シリコン樹脂のキシレン／トルエン／メタノール溶液〔固形分濃度50%〕を溶液中固形分濃度にして3.0%添加した以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0054】（実施の形態16）上記実施の形態1において、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートの代わりにポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸を用いた以外は実施の形態1と同様に作製した。

【0055】（比較例1）陽極箔と陰極箔との間にポリエチレンテレフタレート製スパンボンドのセパレータ（厚さ50 μ m、秤量25g/m²）を介在させて巻回することにより巻回形のアルミニウム電解コンデンサ用のコンデンサ素子を構成した（このコンデンサ素子にアジピン酸アルミニウムの10重量%エチレングリコール溶液を含浸させた際の周波数120Hzにおける静電容

量は670 μ Fであった。）。このコンデンサ素子を複素環式モノマーであるエチレンジオキシチオフェン1部と酸化剤であるp-トルエンスルホン酸第二鉄2部と重合溶剤であるn-ブタノール4部を含む溶液に浸漬して引き上げた後、85℃で60分間放置することにより化学重合性導電性高分子であるポリエチレンジオキシチオフェンを電極箔間に形成した。

【0056】このコンデンサ素子を水洗－乾燥した後、樹脂加硫ブチルゴム封口材（ブチルゴムポリマー30部、カーボン20部、無機充填剤50部から構成、封口体硬度：70IRHD〔国際ゴム硬さ単位〕）と共にアルミニウム製の外装ケースに封入した後、カーリング処理により開口部を封止し、更に陽極箔、陰極箔から夫々導出された両リード端子をポリフェニレンサルファイド製の座板に通し、リード線部を扁平に折り曲げ加工することにより面実装型の固体アルミ電解コンデンサを構成した（サイズ：直径10mm×高さ10mm）。

【0057】（比較例2）上記比較例1において、セパレータをガラス繊維不織布（厚み80 μ m、秤量10g/m²）にした以外は比較例1と同様に作製した。

【0058】（比較例3）上記比較例1において、セパレータをポリプロピレンのメルトブロー不織布（厚さ50 μ m、秤量25g/m²）にした以外は比較例1と同様に作製した。

【0059】（比較例4）上記比較例1において、陽極箔と陰極箔との間にマニラ麻からなる電解紙（厚さ45 μ m）を介在させて巻回し、このコンデンサ素子を窒素雰囲気中、275℃で2時間加熱することで電極箔間に介在する電解紙を炭化させてコンデンサ素子を構成した以外は比較例1と同様に作製した。

【0060】以上のように作製した本発明の実施の形態1～16と比較例1～4の固体アルミ電解コンデンサについて、その静電容量（測定周波数120Hz）、インピーダンス（測定周波数100kHz）、漏れ電流（定格電圧6.3V印加後2分値）、エージング処理中のショート発生（不良）数およびリフロー処理（ピーク温度250℃、200℃以上に曝される時間45秒の条件）を行った後の静電容量を比較した結果を（表1）に示す。

【0061】なお、試験個数はいずれも50個であり、静電容量、インピーダンス、漏れ電流およびリフロー処理を行った後の静電容量は、ショート品を除いたサンプルについての平均値で示した。

【0062】

【表1】

	静電容量 (μ F, 120Hz)	E S R (Ω , 100kHz)	漏れ電流 (μ A)	ショート発生 (発生数)	リフロー後の 静電容量 (μ F, 120Hz)
実施の形態1	603	9	38	0	603
実施の形態2	600	10	37	0	600
実施の形態3	595	11	30	0	594
実施の形態4	602	10	36	0	600
実施の形態5	602	10	34	0	602
実施の形態6	600	10	32	0	598
実施の形態7	610	8	30	0	608
実施の形態8	596	12	39	0	596
実施の形態9	602	10	38	0	600
実施の形態10	602	10	37	0	601
実施の形態11	599	12	34	0	597
実施の形態12	620	8	32	0	620
実施の形態13	625	8	30	0	622
実施の形態14	630	7	15	0	630
実施の形態15	625	8	32	0	600
実施の形態16	602	12	33	0	600
比較例1	430	40	360	1	280
比較例2	429	42	350	5	282
比較例3	428	41	340	6	279
比較例4	430	45	333	10	270

【0063】(表1)より明らかなように、本発明の実施の形態1～16の固体アルミ電解コンデンサは、比較例1～4と比較して誘電体酸化皮膜上ならびにセパレータ繊維上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子の一つであるポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを含有する層を形成しているため、誘電体酸化皮膜への化学重合性導電性高分子の被覆率が十分であるために誘電体酸化皮膜より高効率に静電容量を取り出すことができ、電極箔の収容面積が同じであるにも関わらず静電容量の出現値が大きく、大容量のコンデンサを構成することができた。また、化学重合性導電性高分子が誘電体酸化皮膜上に強く密着・接着しているためにリフロー処理後の静電容量の変化も少なく、面実装型のアルミ電解コンデンサとして信頼性も高い。更にはセパレータ繊維への化学重合性導電性高分子の被覆率も高いため、電極間の抵抗成分を低減することができるので、高周波領域のインピーダンスも低く優れている。

【0064】また、比較例2～4のセパレータ(ガラス

繊維不織布、メルトブロー不織布、炭化紙)を用い、かつポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを含有する層をセパレータ繊維上に形成していない固体アルミ電解コンデンサでは、セパレータの強度不足に起因する陽極箔と陰極箔との接触によるエージング処理中のショート発生率が高い。また、本実施の形態との比較により、これらのセパレータを使用した場合においても、セパレータ繊維上にポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを含有する層を形成することにより、ショート発生率が改善されていることがわかる。

【0065】また、本発明の実施の形態12、13、14および15は、密着性を向上させるための結合剤(＝バインダー成分)として、変成ポリエチレンテレフタレートの水溶性樹脂やアクリルシリコン樹脂を添加しているため、ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを含有する層の被覆率および密着性・接着性が更に高められ、誘電体酸化皮膜より一層高効率に静電容量を取り出すことができ、更に大容量のコンデ

ンサを構成することができた。加えて、セパレータ繊維へのポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネートを含有する層の被覆率および密着性・接着性をも高められるので、その結果、化学重合性導電性高分子の被覆率も高まり、電極間の抵抗成分を一層低減することができ、高周波領域のESRも更に低く優れている。

【0066】また、実施の形態14は、磷酸エステル系界面活性剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルフォスファイトを添加しているため、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子と密着性を向上させるための結合剤を含有する溶液のコンデンサ素子への含浸が高まり、誘電体酸化皮膜やセパレータへの濡れ性・浸透性が向上できるので、ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層の密着性・接着性が高まり、その結果、更に大容量の固体電解コンデンサを構成することができた。更には、磷酸エステル系材料の誘電体酸化皮膜修復性の効果により、低漏れ電流の固体電解コンデンサを構成することができた。

【0067】

【発明の効果】以上のように本発明の固体電解コンデンサは、巻回形の固体電解コンデンサの陽極箔の誘電体酸化皮膜上および／またはセパレータ上にポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有

する層を設けた構成とすることにより、誘電体酸化皮膜への化学重合性導電性高分子の被覆率が十分であるために誘電体酸化皮膜より高効率に静電容量を取り出すことができるようになるため、インピーダンス特性と漏れ電流に優れた大容量の固体電解コンデンサを得ることができるものであり、その工業的価値は大なるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態による電解コンデンサの構成を示した部分断面斜視図

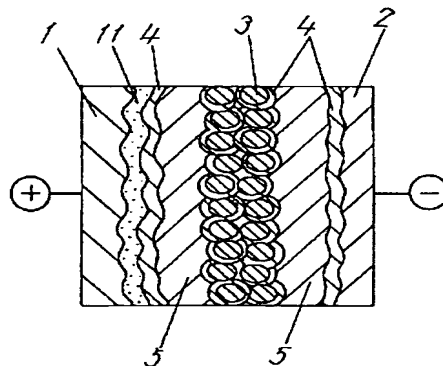
10 【図2】同コンデンサ素子の要部を拡大して示した概念図

【符号の説明】

- 1 陽極箔
- 2 陰極箔
- 3 セパレータ
- 4 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層
- 5 化学重合性導電性高分子層
- 6 陽極リード
- 7 陰極リード
- 8 封口材
- 9 アルミニウムケース
- 11 誘電体酸化皮膜
- 12 コンデンサ素子

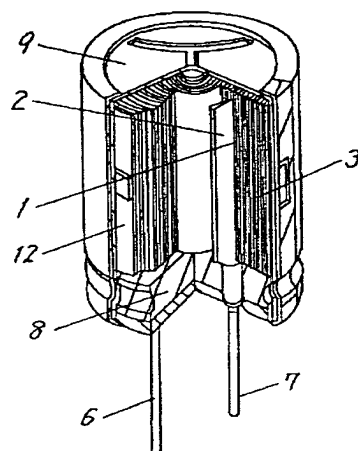
【図2】

- 4 ポリスチレンスルホン酸およびその誘導体からなる導電性高分子を含有する層
- 5 化学重合性導電性高分子層
- 11 誘電体酸化皮膜



【図1】

- 1 陽極箔
 2 陰極箔
 3 セパレータ
 6 陽極リード
 7 陰極リード
 8 封口材
 9 アルミニウムケース
 12 コンデンサ素子



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02

ターマコード (参考)

3 3 1 F

3 3 1 H

(72)発明者 村田 雄貴

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

F ターム (参考) 4J002 AB01X AB02X AC03X AC06X

BC03X BC12W BE02X BE06X

BF02X BG04X BG05X BG10X

CC18X CD02X CD05X CD18X

CF06X CF07X CF28X CG00X

CH00X CK02X CL00X CP03X

EW046 FD20X FD316 GQ02